

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1975

УДК 541.64:547(25+313.3)

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ АМИНОВ

Л. М. Лановская, З. П. Чиркова, Н. Н. Слепова,  
Л. А. Галата, Л. С. Коффман

Исследована возможность применения растворимых в углеводородной среде литированных третичных N-замещенных аллиламинов типа  $R_nN(CH_2-CH=CH_2)_{3-n}$  ( $R = -CH_3; -CH_2C_6H_5; -CH_2-CH=CH_2$ ) в качестве ди- и трифункциональных инициаторов анионной полимеризации изопрена. Для оценки функциональности инициаторов в полученный олигоизопрен вводили концевые гидроксильные группы через стадию эпоксидирования с последующей обработкой продукта кислотой. Близкая к двум средняя функциональность олигоизопрендиолов получена только при применении инициаторов на основе дигаллилбензиламина и триаллиламина. Путем перевода олигоизопрендиола в олигоизопрендиоцитаат и последующего спшивания триаминотрифенилметаном синтезирована не-наполненная резина. Значительно большее, чем в обычных вулканизатах, содержание золя в полученной резине и высокий индекс равновесного набухания ее указывают на то, что в исходном олигоизопрендиоле содержится не только би-, но и монофункциональные макромолекулы.

Из литературы известно о применении N-замещенных диаллиламинов и их четвертичных аммониевых солей в качестве мономеров полимеризации по радикальному механизму [1—6].

Нами синтезирован ряд литийорганических соединений путем металлизации третичных N-замещенных аминов типа  $R_nN(CH_2-CH=CH_2)_{3-n}$  ( $R = -CH_3; -CH_2C_6H_5; -CH_2-CH=CH_2$ ) n-бутиллитием в среде бензола при 65°. В настоящей работе излагаются результаты исследования возможности применения синтезированных растворимых в углеводородных средах литийорганических соединений в качестве инициаторов процессов получения олигодиенов с концевыми функциональными группами — потенциальных исходных материалов для синтеза литьевых резин.

Исходные третичные аллиламины получали в соответствии с известными в литературе методами. Основные их характеристики приведены в табл. 1. Концентрация LiR в исходных реакционных растворах составляла 0,7—0,8 моль/л. Осушка (порошком этиллития в конечной стадии) и дозировка аминов, а также синтез и исследование полученных при взаимодействии аминов с алкилом лития литийорганических соединений выполнены в вакууме и в аргоне.

Изопрен концентрации не ниже 99% отмывали от ингибитора 20%-ным раствором щелочи, затем водой до нейтральной реакции; сушили гидридом кальция, перегоняли над ним в вакууме, отбирая для последующих операций лишь среднюю фракцию (60 вес%).

Циклогексан (ЦГ) марки х.ч. обрабатывали конц.  $H_2SO_4$  до обесцвечивания кислотного слоя, отмывали раствором щелочи, затем водой до нейтральной реакции, сушили безводным хлористым кальцием, металлическим натрием и дважды перегоняли над натрием в ректификационной колонке.

Окись пропилена (ОП) перегоняли над едким кали на колонке, заполненной цеолитом 4A, в колбу, содержащую гидрид кальция.

**Полимеризация.** Непосредственно перед применением изопрена, ЦГ и ОП освобождали от растворенных в них газов поочередным замораживанием и размораживанием в высоком ( $10^{-4}$  torr) вакууме и обрабатывали порошком этиллития. ОП пере-

конденсировали в ампулы с перегородками, а ЦГ и изопрен – в ампулы с металлическими кранами. Полимеризацию проводили в реакторе с магнитной мешалкой и припаянными, снабженными перегородками, ампулами с инициатором и ОП соответственно. Дозированные количества растворителя (ЦГ) и изопрена переконденсировали из ампул с металлическими кранами на вакуумной установке в вакуумированый при 150–200° (3–5 час.) реактор, отпаивали его, термостатировали при 50°, затем разбивали стеклянную перегородку ампулы с раствором литийорганического инициатора в бензоле (0,25–0,35 моль/л) и вводили его в реактор. Содержание изопрена в растворе составляло ~15%.

По окончании полимеризации (через 5–7 час.) для образования OH-групп на концах цепей в реактор вводили при 40° ОП, разбивая перегородку у соответствующей ампулы. Через 10–30 час. в токе аргона вводили

Таблица 1

Характеристика исходных аминов

Амин	Т. кип., °С/топ		Плотность, г/см³	Литера-тура
	эксперимен-тальная	теоретиче-ская		
N,N-Диаллилбензиламин. (ДАБА)	89/4	89/4	0,91	[2]
N,N-Диаллилметиламин (ДАМА)	111–112	112	0,768	[6]
N,N-Диметилаллиламин (ДМАА)	61,5–62,5	62–63	0,716	[5]
Триаллиламин (ТАА)	154–156	150–151/754	0,796	[7]

смесь этанола с 20%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 : 1 по объему) в четырехкратном избытке по отношению к рассчитанному количеству. Затем реакционный раствор промывали в делительной воронке 50%-ным этанолом до нейтральной реакции, верхний слой сливали в колбу с десятикратным объемом метанола для выделения полимера. Полимер отфильтровывали и сушили до постоянного веса в вакууме при 40–50°.

**Методика анализа.** Фракционирование полученных таким путем олигополиизопренов (ОИ) с отбором 20 фракций из каждого образца осуществляли ступенчатой экстракцией из тонкой пленки [8] смесями толуола и этилового спирта разного состава. Из каждой фракции раствора олигомер выделяли, удаляя растворитель в вакууме. Содержание гидроксильных групп в ОИ определяли методами ацилирования в растворе пиридина [9] и реакционной газовой хроматографии [10]. Расхождения результатов этих двух методов не превышали ±10 отн.%. Функциональность ОИ находили по соотношению молекулярного веса, определенного эбуллиоскопически ( $\bar{M}_n$ ) и рассчитанного по содержанию OH-групп в ОИ ( $\bar{M}_{экв}$ ). Характеристическую вязкость ОИ определяли в толуоле при 25°, молекулярный вес рассчитывали по уравнению  $[\eta] = 5,02 \cdot 10^{-4} \cdot M_v^{0,67}$  [11].  $\bar{M}_n$  определяли в бензоле на эбуллиометре типа Рея, снабженного десятиспайнной термопарой [12]. Микроструктуру ОИ исследовали методом ИКС на двулучевом приборе UR-20.

Нами было установлено, что при взаимодействии третичных аллиламинов с LiR происходит, в основном, их металлизование, а не присоединение LiR по двойным связям, как это предположительно указывалось в [13]. Таким образом, можно полагать, что именно литированная форма амина является инициатором полимеризации диенов. В этой связи условно оценивали степень металлизации (табл. 2) аминов по значению  $V_{об}/V_{расч}$ , т. е. по выраженному в процентах отношению объемов газа, фактически выделившегося при синтезе, к объему, рассчитанному исходя из полной конверсии LiR в продукты металлизации амина.

Характеристики ОИ, содержащих группы OH, синтезированных в присутствии перечисленных литийсодержащих аминов, представлена в табл. 3, в которой для сравнения приведены и данные, относящиеся к образцам ОИ, полученным с применением LiEt и Li *n*-Bu, в том числе и в присутствии амина, предварительно добавленного в раствор изопрена в том же количестве, как и при металлировании алкилами лития (мольное отношение

Таблица 2

**Характеристика литийорганических соединений, исследованных в качестве инициаторов полимеризации изопрена, синтезированных при 65°**

Опыт *, №	Исходный амин	Мольное отношение LiR : амин	$V_{\text{оп}}/V_{\text{расч}}$ , %	Концентрация связей Li—C, моль/л	Содержание непрореагированного LiR	
					% от исходного	$[LiR] \cdot 10^3$ , моль/л
1	ДАБА	1,8	85,4	0,35	0,13	0,91
2	»	1,8	72,4	0,23	0,2	1,40
3	ДАМА	1,6	76,6	0,28	0,6	4,3
4	ДМАА	2,0	85,6	0,27	1,3	9,0
5	ТАА	3,0	63,7	0,25	1,0	6,8

\* В опыте 1 исходили из LiEt, в остальных — из Li *n*-Bu.

Таблица 3

**Характеристика ОИ, полученных в присутствии инициаторов на основе аминов**

Инициатор *	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_{\text{экв}}$	$\bar{M}_v$	$f$	Структура, %		
					цис-1,4	транс-1,4	3,4-
1	8500	3770	12320	~2,3	61,0	30,8	8,2
2	6500	3810	12750	1,7	65,0	26,0	9,0
3	6280	5570	10000	1,1	61,0	31,4	7,6
4	6880	11340	12900	0,6	58,0	30,0	12,0
5	7500	4220	16990	~1,8	65,0	24,6	10,4
LiEt	5800	—	7760	—	70,5	23,6	5,9
LiEt + ДАБА (добавка)	4130	—	7586	—	70,5	22,2	7,2
Li <i>n</i> -Bu	5565	5180	9305	0,93	73,5	18,5	5,0
Li <i>n</i> -Bu + ДАБА (добавка)	9550	13300	14800	0,72	68,0	24,3	7,7

\* Цифры соответствуют номерам инициаторов в табл. 2.

LiR : амин = 1,8). Содержание 1,4-цис-звеньев в образцах ОИ, полученных в присутствии литиевых аминов, несколько ниже, чем в ОИ, синтезированных на LiR (в том числе и в присутствии амина), но значительно выше, чем в олигоизопрендиолах, получаемых на металлическом литии с применением в качестве регулятора молекулярного веса Al(*изо*-Bu)<sub>3</sub> [14]. В присутствии этой последней системы получают олигомеры, содержащие всего 40% цис-1,4 и более 20% структур 3,4.

Известно [15], что при отсутствии реакций обрыва и передачи цепи и при условии, что скорость инициирования равна или выше скорости роста цепи молекулярный вес полимера определяется формулой

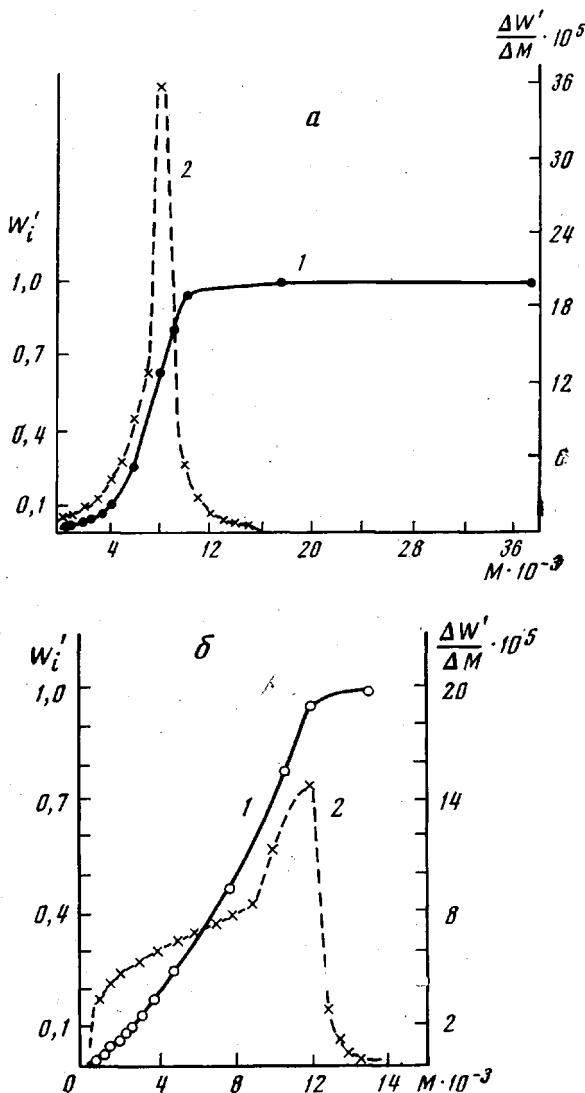
$$\bar{M}_n = \frac{m \cdot f}{c} \quad (1)$$

( $m$  — количество мономера, г,  $f$  — функциональность инициатора,  $C$  — кон-

центрация инициатора, моль/л); при этом МВР описывается уравнением Пуассона.

Формула (1) применялась нами для расчета концентрации инициатора, исходя из заданных значений  $\bar{M}_n, \text{расч}$  (5000) и  $f$  (2,0).

Поскольку при применении в качестве инициаторов LiEt или Li  $\kappa$ -Bu константа скорости инициирования  $k_i$  фактически меньше  $k_p$ , эксперимен-



Интегральные (1) и дифференциальные кривые МВР (2) образцов ОИ, полученных при содержании в инициаторе остаточного LiR 17 (а) и 0,2% от исходного (б)

$$W'_i = \frac{w_i}{2} + \sum_{i=1}^{i-1} w_i (w_i - \text{весовая доля } i\text{-й фракции})$$

тально найденный  $\bar{M}_v$  превышает рассчитанный ( $\bar{M}_n, \text{расч}$ ) для полизопрена в области 5000–10 000 примерно в два раза [16]. Как видно из табл. 3, отклонение  $\bar{M}_v$  от  $\bar{M}_n, \text{расч}=5000$  для ОИ, полученных в присутствии литий-содержащих аминов, существенно больше, чем при применении LiEt; следовательно, отношение  $k_i/k_p$  еще меньше, чем при инициировании алкилатами лития. Подтверждением этому служит также изменение характера МВР олигомеров, полученных при опытах, проведенных в присутствии амин-

ных инициаторов, содержащих разное количество непрореагировавшего LiR. На рисунке, а представлены интегральная и дифференциальная кривые МВР образца ОИ, полученного в присутствии синтезированного на основе ДАБА инициатора, содержащего непрореагировавшего LiR~17% от исходного, или 0,136 моль/л; на рисунке, б — аналогичные кривые для образца ОИ, полученного на инициаторе того же типа, но содержащего на два порядка меньше непрореагировавшего LiR (0,2% от исходного, или  $1,42 \cdot 10^{-3}$  моль/л). Первый образец ОИ имеет довольно узкое МВР ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,2$ ), характерное для полиизопренов, синтезированных в присутствии LiR. Более широкое МВР ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,6$ ) второго образца свидетельствует о меньшей инициирующей активности литированных аминов, чем литийалкилов, если исходить из отсутствия реакций обрыва и передачи цепи.

Из табл. 3 видно, что только на инициаторах, полученных на основе ДАБА и ТАА, были получены бифункциональные ОИ. Вопреки ожидаемому, на основе ТАА не удалось получить трилитийорганический инициатор.

Даже при большой глубине металлирования амины, содержащие в качестве заместителя метильную группу (ДАМА и ДМАА), металлируются, по-видимому, только в одном положении.

Поскольку функциональность является среднечисленной величиной, представляло интерес оценить свойства структурированных эластомеров, полученных на основе олигоизопрендиолов, синтезированных с применением ДАБА. Олигоизопрендиол (опыт 1, табл. 3) предварительно обрабатывали 2,4-толуилендиизоцианатом, и образовавшийся олигоизопрендиизоцианат (преполимер) свивали триаминотрифенилметаном [17]. Полученная таким путем литьевая резина характеризовалась повышенным содержанием золя (38%) и довольно большим индексом равновесного набухания (1300%), что может быть обусловлено наличием в исходном олигомере не только би-, но и монофункциональных макромолекул. По-видимому, при металлировании аминов образуются литийорганические соединения разной функциональности. Это осложняет применение подобных инициаторов для синтеза содержащих концевые функциональные группы олигомеров, например олигодиендиолов, со строго заданной функциональностью.

Научно-исследовательский институт  
шинной промышленности

Поступила в редакцию  
29 XII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Островерхов, Л. А. Бруновская, А. А. Корниенко, Высокомолек. соед., 6, 925, 1964.
2. G. B. Butler, R. L. Bunch, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3120, 1949.
3. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, А. О. Джагалян, А. В. Мутегян, Высокомолек. соед., 5, 854, 1963.
4. S. Harada, M. Katayama, Makromolek. Chem., 90, 177, 1966.
5. S. Harada, K. Arai, Makromolek. Chem., 107, 64, 1967.
6. S. Harada, K. Arai, Makromolek. Chem., 107, 78, 1967.
7. G. B. Butler, B. M. Benjamin, J. Chem. Educat., 28, 191, 1951.
8. В. И. Валуев, Р. Л. Шляхтер, Н. А. Апухтина, Высокомолек. соед., Б10, 147, 1968.
9. Ф. Критч菲尔д, Анализ основных функциональных групп органических соединений, «Мир», 1965.
10. К. В. Алексеева, Л. П. Храмова. Ж. аналит. химии, 27, 163, 1972.
11. W. Carter, R. Scotta, M. Magat, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1480, 1946.
12. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, «Химия», 1964.
13. В. Ш. Пастернак, Л. А. Галата, Н. И. Баранова, В. И. Коротков, Л. С. Кофман, И. М. Тункель, Авт. свид. 296775, 1970.
14. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Е. Г. Эренбург, Н. П. Никитина, Высокомолек. соед., Б12, 254, 1970.
15. R. Waak, A. Rembaum, J. D. Coombes, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 79, 2026, 1957.
16. H. L. Hsieh, Rubber Chem. and Technol., 43, 22, 1970.
17. И. М. Тункель, З. Н. Котова, В. Г. Гольдер, В. Ш. Пастернак, Каучук и резина, 1972, № 3, 10.